WO 2004/003070 PCT/EP2003/007796

- 1 -

Härtung und Trocknung von Lacksystemen und Druckfarben

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von hellen oder transparenten Halbleitermaterialien als Trocknungs- bzw. Härtungsadditiv von Lacksystemen und Druckfarben.

5

10

15

20

35

Viele Materialien werden heutzutage lackiert oder bedruckt. Dadurch wird es möglich Eigenschaften wie die Farbe und auch die Beständigkeit von Materialien zu verbessern. Nachteilig sind die zum Teil langen Trocknungszeiten bzw. die hohe Temperatur bei der Trocknung. Bei der Automobillackierung werden relativ hohe lange Trockenstraßen benötigt um ein Abtrocknen des Lackes vor Applikation der nächsten Lackschicht zu gewährleisten. Ließe sich die Trocknungszeit verkürzen, so könnte der Energiebedarf und die Länge dieser Trocknungsstraßen verringert werden, was mit deutlich niedrigeren Produktionskosten verbunden wäre.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Verfahren zur Härtungsbeschleunigung von Lacken und Druckfarben zu finden, das gleichzeitig auf einfache Art und Weise durchgeführt werden kann. Die Härtungsbeschleuniger sollten sich dabei leicht in das Lacksystem bzw. in die Druckfarbe einarbeiten lassen, eine hohe Transparenz aufweisen und nur in geringen Konzentrationen eingesetzt werden.

25 ünd/oder Trocknung von Lackschichten und Druckfarben dadurch beschleunigen kann, indem man dem Lack bzw. der Druckfarbe in geringen Mengen feinteilige helle oder transparente Halbleitermaterialien zusetzt. Durch die Zugabe dieses Härtungsbeschleunigers werden die Eigenschaften des Lackes und der Druckfarbe gar nicht bzw. nur unwesentlich beeinflusst.

Weiterhin beeinflusst der Härtungsbeschleuniger die Wärmeleitfähigkeit im Lack oder in den Druckfarben. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verteilung der Wärme im Lack bzw. in der Druckfarbe deutlich verbessert wird.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von partikulären Halbleitermaterialien bzw. mit hellen oder transparenten Halbleitermaterialien beschichtete partikuläre Substrate zur Härtung und/oder Trocknung von Lacken und Druckfarben.

5

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Formulierungen, insbesondere Lacke und Druckfarben, die die Halbleitermaterialien als Härtungsbeschleuniger bzw. Trocknungsbeschleuniger und/oder zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit enthalten.

10

Geeignete helle oder transparente Halbleitermaterialien sind vorzugsweise solche, die im IR-Bereich absorbieren. Bei den partikulären Halbleitermaterialien handelt es sich vorzugsweise um kugelförmige, nadelförmige oder plättchenförmige Partikel oder um mit Halbleitermaterialien beschichtete plättchenförmige, kugelförmige oder nadelförmige Substrate.

20

15

Die Halbleitermaterialien sind homogen aus hellen oder transparenten Halbleitermaterialien aufgebaut oder als Beschichtung auf ein partikuläres Substrat aufgebracht. Die Halbleitermaterialien basieren vorzugsweise auf Oxiden und/oder Sulfiden, wie z.B. Indiumoxid, Antimonoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinnsulfid oder deren Gemische.

25

Geeignete Halbleitermaterialien besitzen in der Regel Partikelgrößen von 0,01 bis 2000 μ m, vorzugsweise von 0,1 bis 100 μ m, insbesondere von 0,5 bis 30 μ m.

30

Die Halbleitermaterialien bestehen entweder homogen aus den genannten Halbleitern oder es handelt sich um partikuläre, vorzugsweise kugelförmige, nadelförmige oder plättchenförmige, Substrate, die mit den genannten Halbleitermaterialien ein oder mehrfach beschichtet sind. Vorzugsweise werden die Substrate nur mit einer Schicht belegt.

35

Die Substrate können kugelförmig (sphärisch), plättchenförmig oder nadelförmig sein. Die Form der Partikel ist an sich nicht kritisch. In der Regel haben die Teilchen einen Durchmesser von 0,01-2000 µm,

besonders von 5 - 300 μ m und insbesondere von 5 - 60 μ m. Bei den besonders bevorzugten Substraten handelt es sich um kugelförmige und plättchenförmige Substrate. Geeignete plättchenförmige Substrate haben eine Dicke zwischen 0,02 und 5 μ m, insbesondere zwischen 0,1 und 4,5 μ m. Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen liegt in der Regel zwischen 0,1 und 1000 μ m, vorzugsweise zwischen 1 und 500 μ m, und insbesondere zwischen 1 und 60 μ m.

Bei den Substraten handelt es sich vorzugsweise um natürliche oder synthetische Glimmerplättchen, SiO₂-Plättchen, Al₂O₃-Plättchen, Glasplättchen, Aluminiumplättchen, BiOCl-Plättchen, SiO₂-Kugeln, Glaskugeln, Glashohlkugeln, TiO₂-Kugeln, Polymerkugeln, z.B. aus Polystyrol oder Polyamid, oder TiO₂-Nadeln oder um Gemische der genannten Substrate.

15

20

25

30

5

Die Beschichtung der partikulären Substrate mit den Halbleitermaterialien ist entweder bekannt oder kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Vorzugsweise werden die Substrate durch Hydrolyse der entsprechenden Metallsalze, wie z.B. Metallchloride oder Metallsulfate, Metallalkoholate oder Carbonsäuresalze in wässriger oder konventioneller Lösemittellösung beschichtet.

Bei den homogen aufgebauten Halbleitern als auch bei den mit ein oder mehreren Halbleitermaterialien beschichteten Substraten ist das Halbleitermaterial vorzugsweise mikrokristallin aufgebaut.

Besonders bevorzugte Trocknungs- und/oder Härtungsbeschleuniger sind plättchenförmiges oder kugelförmiges Zinnoxid, Antimonoxid, Indium-Zinn-Oxid (ITO) sowie Glimmerplättchen beschichtet mit ITO, Zinnoxid oder Antimonoxid sowie Gemische der genannten Oxide.

Besonders bevorzugte Trocknungs- und/oder Härtungsbeschleuniger sind transparente oder helle Halbleitermaterialien mit einem Pulverwiderstand von < 20 $\Omega \cdot$ m, vorzugsweise von < 5 $\Omega \cdot$ m.

Ein besonders bevorzugter Härtungsbeschleuniger ist ein mit Antimonoxid dotiertes Zinnoxid oder ein damit beschichtetes Substrat, wie z.B. ein Glimmerplättchen. Weiterhin bevorzugt sind kugelförmige SiO₂-Partikel beschichtet mit Antimonoxid dotiertem Zinnoxid.

5

3

Neben Antimon, vorzugsweise Antimonoxid, sind die Elemente der 3., 5. und 7. Hauptgruppe als Dotierstoff geeignet, vorzugsweise die Halogenide, insbesondere Chloride und Fluoride.

- Die Dotierung ist abhängig vom eingesetzten Halbleitermaterial und beträgt in der Regel 0,01 30 Gew. %, vorzugsweise 2 25 Gew. %, insbesondere 5 16 Gew. % bezogen auf das Halbleitermaterial.
- Weiterhin können auch Gemische von Härtungsbeschleunigern eingesetzt werden, wobei dem Mischungsverhältnis keine Grenzen gesetzt sind.
 - Bevorzugte Gemische sind Indium-Zinn-Oxide mit Antimon dotierten Zinnoxiden und Indium-Zinn-Oxid mit dotierten Zinkoxiden.
- Dem Lacksystem bzw. der Druckfarbe können auch Gemische aus zwei, drei oder mehr Halbleitermaterialien zugesetzt werden. Die Gesamt-konzentration ist abhängig von der Lack- bzw. Druckfarbenzusammensetzung, sollte aber nicht mehr als 35 Gew. % im Anwendungssystem betragen.

25

Der bzw. die Härtungs- und/oder Trocknungsbeschleuniger werden dem Lacksystem bzw. der Druckfarbe vorzugsweise in Mengen von 0,01 - 30 Gew. %, insbesondere von 0,1 - 5 Gew. %, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 - 4 Gew.% zugesetzt.

30

35

Der Härtungsbeschleuniger wird vor der Applikation auf einen Gegenstand in den Lack bzw. die Druckfarbe eingerührt. Dies erfolgt vorzugsweise unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsrührers oder im Falle schwer dispergierbarer, mechanisch unempfindlicher Härtungsbeschleuniger durch Verwendung z.B. einer Perlmühle bzw. einer Schüttelmaschine. Auch andere dem Fachmann bekannte Dispergieraggregate

15

20

25

30

sind möglich. Zuletzt wird der Lack oder die Druckfarbe an der Luft physikalisch abgetrocknet oder durch Oxidation, Kondensation, thermisch, bevorzugt unter Anwendung von IR-Bestrahlung, ausgehärtet.

Durch den Härtungs- und/oder Trocknungsbeschleuniger werden die Härtungs- und/oder Trocknungszeiten der Lackschicht bzw. der Druckfarbe in der Regel auf ca. 10-60 % der ursprünglichen Trocknungszeit verkürzt. Insbesondere bei Druckfarben und Lacksystemen, die mittels IRStrahlung aushärten bzw. trocknen, werden deutlich verkürzte Trocknungszeiten beobachtet.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, dass sich die Beschleunigung der Aushärtung auch auf darüberliegende Lackschichten stark positiv auswirkt. Weiterhin wird die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Lackschichten verbessert.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Druckfarben und Lacksysteme, die die Halbleitermaterialien als Trocknungs- und/oder Härtungs- beschleuniger enthalten. Zu den geeigneten Lacksystemen zählen insbesondere thermisch härtende Lacke auf Lösemittel- oder Wasserbasis, IR-Lacke, Pulverlacke, Schmelzlacke, aber auch Folienapplikation und Kunststoffschweißen, sowie Lösemittel-haltige oder wässrige Druckfarben für alle gängigen Druckarten, wie z.B. den Tiefdruck, Flexodruck, Buchdruck, Textildruck, Offset-Druck, Siebdruck, Sicherheitsdruck. Die Lacke bzw. Druckfarben können sowohl weiß, farbig als auch transparent sein.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1a (Vergleich)

In einen physikalisch trocknenden handelsüblichen Polyester/Acrylat-Klar-Lack werden 10 Gew.% TiO₂ Kronos 2310 (TiO₂-Pigment der Teilchengröße von ca. 300 nm) berechnet auf die Lackformulierung durch Dispergieren mit Zirkoniumdioxid-Kugeln (Durchmesser 3 mm) eingearbeitet. Die Dispergierung erfolgt in einem Dispermat bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 12,6 m/s, 1 Stunde bei 20 °C.

5

•

j.

Beispiel 1b

Analog Beispiel 1a werden in einen physikalisch trocknenden Polyester/
10 Acrylat-Lack 8 Gew. % TiO₂ Kronos 2310 und 2 Gew.% Trocknungsadditiv
(ein mit Antimonoxid dotiertes Zinndioxid der Teilchengröße von ca. 1 μm)
berechnet auf die Lackformulierung durch Dispergieren mit
Zirkoniumdioxid-Kugeln eingearbeitet.

15

20

25

30

Beispiel 1c: Meßergebnisse

Lackproben aus Beispiel 1a und 1b werden auf Q-Panels bei einer Schichtdicke von 200 μm nass aufgerakelt. Die Trockenschichtdicke beträgt 25 \pm 2 μm .

Die lackierten Proben aus Beispiel 1a und Beispiel 1b werden 5 min abgedunstet und einer Bestrahlung mit IR-Radiatoren von der Gesamtleistung 3 kW aus der Entfernung 50 cm ausgesetzt. Die Bestrahlungsdauer wird dabei zwischen 5, 10 und 15 min variiert. Die Kontrolle der Trocknung/Aushärtung erfolgt unter Einsatz eines Mikrohärtegerätes Fischerscope bei Raumtemperatur unmittelbar nach der IR-Bestrahlung unter Anwendung eines Diamantindentors und einer Endlastkraft von 3 mN. Jede Messung wird dreimal durchgeführt und der Mittelwert aus den einzelnen Meßergebnissen gebildet.

Die Messergebnisse der Mikrohärtungen nach unterschiedlicher Dauer der IR-Bestrahlung der Lackproben sind numerisch in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

	IR-Bestrahlungsdauer	Mikrohärte/Lack ohne Additiv	Mikrohärte/Lack mit Additiv
	min	N/mm²	N/mm²
	5	24,0 ± 1,2	34.0 ± 5.8
,	10	31,6 ± 1,6	37,0 ± 2,6
	15	$32,2 \pm 0,6$	37,2 ± 2,4

Aus den Mikrohärtemessungen ist eindeutlich ersichtlich, dass die Zugabe des Trocknungsadditivs die Trocknung/Aushärtung des physikalisch trocknenden Lackes beschleunigt. Bereits nach 5 Minuten IR-Bestrahlung der Lackprobe mit dem Trocknungsadditiv ist der Härtewert größer als der für die Lackprobe ohne Additiv nach 15 Minuten IR-Bestrahlung. Durch die Zugabe des Trocknungsadditivs wird sowohl die Zeitdauer zum staubtrockenen Zustand deutlich verkürzt als auch die vollständige Aushärtung des physikalisch trocknenden Lacks verbessert.

20

5

25

30

5

25

30

35

Patentansprüche

- Verwendung von hellen oder transparenten partikulären Halbleitermaterialien bzw. mit hellen oder transparenten Halbleitermaterialien beschichtete partikuläre Substrate zur Aushärtung und/oder Trocknung und/oder zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit von Lackschichten und Druckfarben.
- Verwendung von Halbleitermaterialien nach Anspruch 1, dadurch
 gekennzeichnet, dass die Halbleitermaterialien homogen aus hellen oder transparenten Halbleitermaterialien aufgebaut sind oder als Beschichtung auf ein partikuläres Substrat aufgebracht sind.
- Verwendung von Halbleitermaterialien gemäß Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, das es sich bei den partikulären Halbleitermaterialien und partikulären Substraten um kugelförmige, plättchenförmige oder nadelförmige Materialien oder Substrate handelt.
- Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis
 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial oxidisch oder sulfidisch aufgebaut ist.
 - 5. Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial auf Basis von Indiumoxid, Antimonoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinnsulfid aufgebaut ist oder ein Gemisch der genannten Materialien ist.
 - 6. Verwendung von Halbleitermaterialien nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch Indium-Zinn-Oxid (ITO) ist.
 - 7. Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe der Glimmerplättchen, SiO₂-Plättchen, Al₂O₃-Plättchen, Glasplättchen, Aluminiumplättchen, BiOCI-Plättchen, SiO₂-Kugeln, Glaskugeln, Glashohlkugeln, TiO₂-Kugeln, Polymerkugeln, TiO₂-Nadeln oder deren Gemische.

- 8. Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleitermaterialien dotiert sind.
- Verwendung von Halbleitermaterialien nach einem der Ansprüche 1 bis
 dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleitermaterial amorph,
 kristallin oder mikrokristallin aufgebaut ist.
 - 10. Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere helle oder transparente partikuläre Halbleitermaterialien oder mit hellen oder transparenten Halbleitermaterialien beschichtete partikuläre Substrate als Härtungs- und/oder Trocknungsadditiv enthalten.
- 11. Formulierungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es
 sich um Lacke oder Druckfarben handelt, die die Halbleitermaterialien enthalten.

20

5

10

١,

25

30

PCT/EP 03/07796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K9/00 C08K9/02

C08K3/00

C08K3/22

C09D11/00 C08K3/30

C09D11/02 C09D7/12

C08K13/00 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

Further documents are listed in the continuation of box C.

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	DE 42 20 411 A (ECOL WAERMETECHNIK GMBH I G) 23 December 1993 (1993-12-23) page 2, line 3 -page 3, line 5 page 4, line 15 - line 25; claims 1,2,5-7	1-11
X	US 5 876 856 A (LONG LYNN E) 2 March 1999 (1999-03-02) column 1, line 11 -column 4, line 22; claims 1,8,9,12,16,17	1-11
A	US 5 350 448 A (DIETZ JOHANN ET AL) 27 September 1994 (1994-09-27) column 1, line 5 -column 5, line 3; claims 1-5	1-11
		

Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 3 November 2003	Date of mailing of the international search report 13/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kiebooms, R

Patent family members are listed in annex.

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 4220411	Α	23-12-1993	DE	4220411 A1	23-12-1993
US 5876856	Α	02-03-1999	US	5770269 A	23-06-1998
			US	5589274 A	31-12-1996
			DE	69515202 D1	06-04-2000
			DE	69515202 T2	30-11-2000
			EP	0681911 A1	15-11-1995
US 5350448	Α	27-09-1994	DE	4213747 A1	28-10-1993
			DE	4243163 A1	23-06-1994
			CN	1077729 A ,B	27-10-1993
			CZ	9300717 A3´	15-12-1993
			DE	59304334 D1	05-12-1996
			EP	0567868 A1	03-11-1993
			ES	2096796 T3	16-03-1997
			FI	931842 A	26-10-1993
			JP	6025553 A	01-02-1994
			KR	266106 B1	15-09-2000

Aktenzelchen
PCT/EP 03/07796

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C08K9/00 C08K9/02 C09D11/00 C09D11/02 C08K13/00 C08K3/00 C08K3/30 C09D7/12 C08K3/22 C09D17/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C09D Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete tallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Şuchbegriffe) WPI Data, PAJ, EPO-Internal C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie^o Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anspruch Nr. X DE 42 20 411 A (ECOL WAERMETECHNIK GMBH I 1-11 G) 23. Dezember 1993 (1993-12-23) Seite 2, Zeile 3 -Seite 3, Zeile 5 Seite 4, Zeile 15 - Zeile 25; Ansprüche 1.2.5~7 X US 5 876 856 A (LONG LYNN E) 1-11 2. März 1999 (1999-03-02) Spalte 1, Zeile 11 -Spalte 4, Zeile 22; Ansprüche 1,8,9,12,16,17 US 5 350 448 A (DIETZ JOHANN ET AL) Α 1-11 27. September 1994 (1994-09-27) Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 5, Zeile 3: Ansprüche 1-5 Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erkann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden rioritation of the geographic is, one in Frioritation of the internal of scheline rulessen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach *&* Veröffentlichung, die Mitglied dersetben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 3. November 2003 13/11/2003 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Kiebooms, R Fax: (+31-70) 340-3016

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna anzeichen
PCT/EP 03/07796

	echerchenbericht rtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE	4220411	A	23-12-1993	DE	4220411 A1	23-12-1993
US	5876856	Α	02-03-1999	US US	5770269 A 5589274 A	23-06-1998 31-12-1996
				DE DE	69515202 D1 69515202 T2	06-04-2000 30-11-2000
				EP	0681911 A1	15-11-1995
US	5350448	Α	27-09-1994	DE DE	4213747 A1 4243163 A1	28-10-1993 23-06-1994
				CN CZ	1077729 A ,B 9300717 A3	27-10-1993 15-12-1993
				DE EP	59304334 D1 0567868 A1	05-12-1996 03-11-1993
				ES FI	2096796 T3 931842 A	16-03-1997 26-10-1993
				JP KR	6025553 A 266106 B1	01-02-1994 15-09 - 2000